

071. 43 3.5 44, 514

⑪ Int. Cl.

⑫ 日本分類

日本国特許庁

⑬ 特許出願公告

O 08 g

26(5) D 211

28(5) D 212

昭47-23918

## ⑭ 特 許 公 報

⑮ 公告 昭和47年(1972)7月8日

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑯ 高分子で可溶性の熱可塑性ポリカーボネートの製造方法

⑰ 特 願 昭41-2551

⑱ 出 願 昭41(1966)1月17日 5

優先権主張 ⑲ 1965年1月16日 ⑳ ドイツ国 ㉑ F44978

審 判 昭46-1520

㉒ 発 明 者 ヘルマン・シュネル

ドイツ国クレフエルトエルデン 10  
グン・フランツシュトルウエルグ・  
シュトラッセ15  
同 ルードウィヒ・ボツテンブルク

ドイツ国クレフエルトボックム・ 15  
ウエーラ・シュトラッセ5  
同 クルト・ワイラウフ

ドイツ国クレフエルト・プレスラ  
ウアー・シュトラッセ81

同 ウイルヘルム・ヘツヘルハムマー 20  
ドイツ国クレフエルトボックム・  
ボーデルシュウイング・シュトラ  
ッセ12

同 フーゴー・シュトライプ

ドイツ国クレフエルトボックム・ 25  
アム・ヘツケルホーフ66

同 ゲルハルト・フリッツ

ドイツ国クレフエルトボックム・  
ボーデルシュウイング・シュトラ  
ッセ26

⑳ 出 願 人 フアルベンファブリケン・バイエ  
ル・アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ国レーフェルクーゼン・  
バイエルウエルグ

代 理 人 弁理士 高村 源

発明の詳細な説明

例えばドイツ特許明細書第971790、  
971777、969497、1007996、  
1081512、1046811、1047430号  
によりビスフェノールとポリカーボネートを生ず  
る炭酸の誘導体とからそれ自体は公知な方法でポリ  
カーボネートを生ずる反応により高分子で直鎖  
的な可溶性の熱可塑性ポリカーボネートを製造す  
ることは直鎖状のポリカーボネートの代りにある  
程度の分枝度は有するが著しい架橋は有しない物  
を作れば有利に改良できそれにより固膜において  
性質の劣化を示すことなしに溶融物が大きい変形  
耐力を有し従つて押出成型には特に適する生成物  
が得られることが発明された。

本発明によるとビスフェノールに対しそれぞれ  
分枝したフェノールの0.01乃至2.0、ことに  
0.25乃至1.5モル%の存在と同時に0.5乃  
至8、特に1.0乃至6%モル%のモノフェノール  
との存在下にビスフェノールを炭酸の誘導体と反  
応させればこのことが実現される。

このようにすれば比粘度が、0.5gの生成物  
を100mlの塩化メチレンに溶した液につき  
25℃で測ると約1.20と約1.56の中間にあ  
り、その平均分子量は光の散乱方法で測ると約  
80000と約100000との中間にありその  
溶融体粘度は280℃で測ると約20000と約  
300000ポイズとの中間にあるが溶融体は特  
に形が崩れないような熱可塑性で普通の溶媒には  
まだ完全に可溶なポリカーボネートが生ずる。

30 この方法に適當な、8価以上のフェノールを下  
記に例示する：フロログリシン、4・6-ジメチ  
ル-2・4・6-トリ-（4-ヒドロキシフェニ  
ル）-ヘプタン-2（8量体のイソプロペニル  
フェノール、例えばドイツ特許明細書第  
35 1112980号によつて得られる、Fp 227  
-228℃）、4・6-ジメチル-2・4・6-  
トリ-（4-ヒドロキシフェニル）-ヘプタン

(2)

特公 昭47-28918

3

(水素添加された8量体のイソプロベニルフェノール、水素添加触媒の存在下に120-140℃で200気圧の水素圧を加えながら8量体のイソプロベニルフェノールを水素添加して得られる、Fp199-200℃)、1・3・5-トリ-  
(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン、1・1・1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンおよび2・2-ビス-(4・4-(4・4'-ジヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル)-プロパン。

適当なモノフェノールとは石炭酸それ自体の他に例えばメチルフェノール、エチルフェノール、プロピル-およびイソプロピルフェノールおよびブチルフェノール、ことにp-第8ブチルフェノールである。

ヒドロキシ化合物とフオスゲンまたはビスクロル炭酸エステルとの溶液における反応ないしは2種の溶液間の約80℃までに至る界面反応によりポリカーボネートを作る際には最初に述べた本発明の反応事情を実現するために2価のフェノールに加えてモノフェノールも反応混合物に添加せねばならぬに反しエステル交換反応すなわちビスフェノールと炭酸ジアルキルエステルとの溶液体における反応では場合により8価以上のフェノールの上記に示した量の添加だけが必要であるに反し反応によりジアルキルカーボネートから遊離するモノフェノールを反応混合物から残らず除去することなく、最初に必要とされた量が残る中に残留し従つて必然的にポリカーボネートの構成に関与するように取り計らうならばモノフェノールを特に

この場合の方法においても普通のように総ての種類の新加物を製造過程の最中またはその後に加えることができる。これに関しては例えば染料、顔料、湿気-熱および紫外線の作用に対する安定化剤、平滑剤、ガラス粉末、石英製品、黒鉛、二硫化モリブデン、金属粉末、例えばポリテトラフルオールエチレンの粉末のように高温で溶ける人造材料の粉末、木綿、シサルおよび石綿の様な天然繊維、更にはまた、各種のガラス繊維、金属糸ならびにポリカーボネートの溶液中に滞留しても安定でありポリカーボネートを大いにそとなうことはない繊維のような充填材を挙げよう。

下記の実施例に示される製品の比粘度は100

4

m<sup>2</sup>の塩化メチレン中に0.5gの製品を溶した液につき25℃で測り、溶液体粘度は280℃で測つたものである。

#### 実施例 1

187.6重量部の2・2-(4・4'-ジヒドロキシフェニル)-プロパン、2.55重量部(2.82モル%)のp-第8ブチルフェノール、0.605重量部(0.25モル%)の3量体のイソプロベニルフェノール、45%の水酸化ナトリウム溶液112.5重量部、700重量部の蒸留水および1886重量部の塩化メチレンを窒素気中で20-25℃で攪拌しながら78重量部のフオスゲンを2時間以内に吹込むと同時に80分間目に到るまでに追加分として45%の水酸化ナトリウム溶液の48重量部を添加する。フオスゲンの吹込み後に0.24重量部のトリエチルアミンを添加する。添加物は粘性が大きくなる。1時間の後に沈降させ、ポリカーボネートを含む有機相を分離しそれを逐次に2%の磷酸、2%の水酸化ナトリウム液、それからまた2回だけ2%の磷酸で、そして最後に蒸留水で1.0回だけ洗ひ溶液が中性の反応を示すようにする。塩化メチレン溶液は硫酸ナトリウムで乾燥した後は下記のよう

- a) 蒸気押出機または更に簡単に真空乾燥箱中における溶液の蒸発。
- b) 例えばアセトン、アルコールまたは脂肪族ないしは環式脂肪族の炭化水素による重合体の沈殿。
- c) クロルベンゾールの添加と塩化メチレンの蒸発除去、クロルベンゾール溶液の冷却に際しこれはゲル化し造粒機の中で粉粒混合物に仕上げられる。得られた粉粒混合物は水流ポンプによる減圧下に120℃で48時間乾燥される。溶液の蒸発除去によつて得られた製品の比粘度は1.841である。

#### 実施例 2

187.6重量部の2・2-(4・4'-ジヒドロキシフェニル)-プロパン、2.55重量部(2.82モル%)のp-第8ブチルフェノール、1.21重量部(0.5モル%)の3量体のイソプロベニルフェノール、45%の水酸化ナトリウム溶液112.5重量部、700重量部の蒸留水および1886重量部の塩化メチレンを窒素気中

(8)

特公 昭47-28918

5

で20-250℃で撹拌しながら78重量部のフ  
オスゲンを2時間以内に吹込むと同時に80分間  
目に到るまでに追加分として45%の水酸化ナト  
リウム溶液の48重量部を添加する。フオスゲン  
の吹込み後に0.24重量部のトリエチルアミン

を添加する。添加体は粘性が大きくなる。  
1時間の後に有機相を分離し実施例1に述べ  
たようにすればポリカーボネートが得られる。  
比粘度は1.885である。

## 実施例 8

187.6重量部の2・2-(4・4'-ジヒド  
ロキシジフェニル)-プロパン、2.55重量部  
(2.82モル%)のp-第8ブチルフェノール、  
8量体のイソプロベニルフェノール1.694重  
量部(0.7モル%)、45%の水酸化ナトリウ  
ム溶液112.5重量部、700重量部の蒸溜水  
および1886重量部の塩化メチレンを窒素気  
中で88℃で撹拌しながら78重量部のフオス  
ゲンを2時間以内に吹込むと同時に80分間  
目に到るまでに追加分として45%の水酸化ナ  
トリウム溶液の48重量部を添加する。フオス  
ゲンの吹込み後に0.24重量部のトリエチル  
アミンを添加する。添加体は粘性が大きくな  
る。仕上げは実施例1に述べたように行う。

比粘度は1.481である。

## 実施例 4

187.6重量部の2・2-(4・4'-ジヒ  
ドロキシジフェニル)-プロパン、2.55重量  
部(2.82モル%)のp-第8ブチルフェノール、  
8量体のイソプロベニルフェノール2.42重  
量部(1.0モル%)、45%の水酸化ナトリウ  
ム溶液112.5重量部、700重量部の蒸溜水  
および1886重量部の塩化メチレンを窒素気  
中で20-25℃で撹拌しながら78重量部のフ  
オスゲンを2時間以内に吹込むと同時に80分  
間目に到るまでに追加分として45%の水酸化  
ナトリウム溶液の48重量部を添加する。フオ  
スゲンの吹込み後に0.24重量部のトリエチ  
ルアミンを添加する。添加体は粘性が大き  
くなる。

仕上げは実施例1に述べたように行う。

比粘度は1.539である。

## 実施例 5

161.5重量部の1・1-(4・4'-ジヒド  
ロキシジフェニル)-シクロヘキサン、27重

6

部(8.06モル%)のp-第8ブチルフェノール、  
8量体のイソプロベニルフェノール2.42重  
量部(1.0モル%)、45%の水酸化ナトリウ  
ム溶液164.5重量部、700重量部の蒸溜水  
および1886重量部の塩化メチレンを窒素気  
中で20-25℃で撹拌しながら78重量部のフ  
オスゲンを2時間以内に吹込む。それから0.24  
重量部のトリエチルアミンを添加する。1時間  
後に沈降させポリカーボネートを含む有機相  
を分離し実施例1に述べたように仕上げる。

比粘度は1.522である。

## 実施例 6

161.5重量部の1・1-(4・4'-ジヒド  
ロキシジフェニル)-シクロヘキサン、2.7重  
量部(8.06モル%)のp-第8ブチルフェノール、  
水素添加された8量体のイソプロベニルフェ  
ノール1.22重量部(0.5モル%)、45%の  
水酸化ナトリウム溶液164.5重量部、700重  
量部の蒸溜水および1886重量部の塩化メチ  
レンを窒素気中で20-25℃で撹拌しながら  
78重量部のフオスゲンを2時間以内に吹込む。  
それから0.24重量部のトリエチルアミンを添  
加する。

1時間後に沈降させポリカーボネートを含む有  
機相を分離し実施例1に述べたように仕上げる。

比粘度は1.821である。

## 実施例 7

161.5重量部の1・1-(4・4'-ジヒド  
ロキシジフェニル)-シクロヘキサン、2.7重  
量部(8.06モル%)のp-第8ブチルフェノール、  
8量体のイソプロベニルフェノール1.22重  
量部(0.5モル%)、45%の水酸化ナトリウ  
ム溶液166重量部、700重量部の蒸溜水およ  
び18000重量部のクロルベンゾールを窒素気  
中で60℃で撹拌しながら73.5重量部のフ  
オスゲンを2時間以内に吹込む。それから0.24  
重量部のトリエチルアミンを添加する。1時間  
後に沈降させポリカーボネートを含む有機相  
を分離し実施例1に述べたように仕上げる。

比粘度は1.825である。

## 実施例 8

187.6重量部の2・2-(4・4'-ジヒド  
ロキシジフェニル)-プロパン、2.85重量部  
(8.18%)のp-第8ブチルフェノール、

(4)

特公 昭47-28918

7

1.067重量部(0.5モル%)の1・8・5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゾール、45%の水酸化ナトリウム溶液112.5重量部、700重量部の蒸留水および1886重量部の塩化メチレンを窒素気中で約20-25℃で攪拌しながら78重量部のフオスゲンを2時間以内に吹込むと同時に80分間目に到るまでに追加分として45%の水酸化ナトリウム溶液の52重量部を添加する。それから0.24重量部のトリエチルアミンを添加する。1時間後に沈降させ有機相を分離し実施例1に述べたようにそこからポリカーボネートを抽出する、その比粘度は1.828である。

## 実施例 9

8440重量部の2・2-(4・4'-ジヒドロキシジフェニル)-プロパン、82.5重量部(8.67モル%)のp-第8ブチルフェノール、60.5重量部(1.0モル%)の8量体のイソプロベニルフェノール、45%の水酸化ナトリウム溶液4118重量部、17500重量部の蒸留水および88180重量部の塩化メチレンを窒素気中で24-26℃で攪拌しながら1825重量部のフオスゲンを2時間の内に吹込む。

それから6重量部のトリエチルアミンを添加する。1時間の後攪拌の後に有機相を分離し2%の水酸化ナトリウム溶液、2%硝酸および蒸留水を用いて何回も洗い最後に実施例1の方法c)によつて仕上げる。このポリカーボネートは1.382の比粘度を有し溶解体粘度は129500ポイズであり光散乱によつて測定した平均分子量は66700である。

## 実施例 10

8440重量部の2・2-(4・4'-ジヒドロキシジフェニル)-プロパン、71.25重量部(8.15モル%)のp-第8ブチルフェノール、80.25重量部(0.5モル%)の8量体のイソプロベニルフェノール、45%の水酸化ナトリウム溶液4118重量部、17500重量部の蒸留

8

水および88180重量部の塩化メチレンを窒素気中で24-25℃で攪拌しながら1825重量部のフオスゲンを2時間の内に吹込む。

それから6重量部のトリエチルアミンを添加する。1時間の後攪拌を行う。重合体を粒状に仕上げることは蒸餾押出機を用いて行う。溶液の比粘度は1.822である。溶解体粘度は59870である。

平均分子量(光散乱)は48200である。

## 実施例 11

3440重量部の2・2-(4・4'-ジヒドロキシジフェニル)-プロパン、60重量部(2.67モル%)のp-第8ブチルフェノール、21.2重量部(0.85モル%)の8量体のイソプロベニルフェノール、45%の水酸化ナトリウム溶液4118重量部、17500重量部の蒸留水および88180重量部の塩化メチレンを窒素気中で24-25℃で攪拌しながら1825重量部のフオスゲンを2時間の内に吹込む。それから6重量部のトリエチルアミンを添加する。1時間の後攪拌を行う。重合体を粒状に仕上げることは蒸餾押出機を用いて行う。溶液の比粘度は1.859である。平均分子量(光散乱)は47000である。(溶解体粘度)

実施例10および11に従つて得られた重合体は110℃で真空乾燥器中で6時間の乾燥後は公知のように螺旋プレス(加熱帯:290、290、290、220℃、18回転/1分間、電流入力8.5Amp)中で溶解され、均質化され紐として押出される。

溶解押出紐につき性状を試験した。結果は下記の一覧表のa)とb)に示される。比較のためc)とd)の下にはビスフェノールAだけに基つて作られた従来のポリカーボネート2種を示す。

実例c)による重合体はエステル交換により、実例d)によるものは相間の界面縮合により公知のようにして作られたものである。

(5)

特公 昭47-28918

9

10

## 出発原料の比粘度

(C = 5 g/l、塩化メチレン中で25℃  
において)

a	b	c	d
1.828	1.859	1.825	1.860

## 長さ50cmの紐の押し

時間(秒)

62 86 48 28

重量(g)

58 75 45 80

## 張力腐蝕

(溶射標準棒、細型、4×10×120mm、  
90mmの距離にある回転可能な2個の枕  
上にのせ中央に4750gの荷重を加え、  
m-キシロール/n-プロパンノールの重  
量比85:65の混液を滴下)

測定値(秒)

109 474 78 156

曲げ強さ(kp/cm<sup>2</sup>)

1082 998 979 1000

溶射棒について測つた曲げ

角度

88° 87° 88° 87°

a)とb)に記された新しいポリカーボネート  
は本質的に粘度が大きな溶融蝕を作りうるものが  
判る。その上にa)とb)から溶射された試験棒  
はc)とd)に較べて張力腐蝕に対し感受性が低  
い。

更にまたa)とb)で作つた試験棒はc)とd)  
のものよりも可燃性が低い。

実施例10と11によつて作られた製品は大き  
な容器と瓶の製造に便れて通する。重量が約1.8  
kgの1.8l容の容器が困難なしに作られた。

## 実施例 12

8440重量部の2・2-(4・4'-ジヒドロ  
キシジフェニル)-プロパン、88.5重量部  
(8.94モル%)のp-第8ブチルフェノール、  
75.625重量部(1.25モル%)の8量体の  
イソプロベニルフェノール、45%の水酸化ナト  
リウム溶液4118重量部、17500重量部の  
蒸留水および88180重量部の塩化メチレンを  
窒素気圏中で24-26℃で攪拌しながら

1.825重量部のフオスゲン(2時間の内に吹  
込む。それから6重量部のトリエチルアミンを添  
加する。1時間の後攪拌のうちに有機相を分離  
し2%の水酸化ナトリウム溶液、2%磷酸および  
蒸留水を用いて何回も洗い最後に蒸留水で仕

上げる。

このポリカーボネートは1.816の粘度を有し  
溶融体粘度は97800ポイズであり光散乱分子  
量は57800である。

## 25 実施例 18

不銹鋼製で25l容の攪拌式オートクレージ中  
で7000重量部の2・2-(4・4'-ジヒド  
ロキシジフェニル)-プロパン、6770重量部の  
ジフェニルカーボネートおよび0.01重量部の  
ビスフェノールのジナトリウム塩を窒素下に溶融  
する。次に攪拌しながら100トールの圧力で  
180°から210℃まで溶融温度が徐々に上昇す  
る内に約4000重量部のフェノールを蒸留し去  
る。それから圧力を徐々に2トールまで下げる温  
度は280℃に昇げる。この時1700重量部の  
フェノールが更に蒸留し去る。この時点において  
92.5重量部(=0.75モル%)の8量体のイ  
ソプロベニルフェノールを溶融体の中に入れ80  
分間にあたり50トールの圧力下で攪拌する。次  
に圧力を0.8トールまで下げ800-805℃  
の溶融温度において約150分間の内に重縮合を  
完了させる。

黄色に着色した溶融体をオートクレージから剛  
毛として紡ぎ出し粒状にする。このポリカーボネ

(6)

特公 昭47-28918

11

ートは1.820の比粘度(溶融体粘度)を有し、  
1.48重量%のフェニール最終基が発見された。  
特許請求の範囲

1 ビスフェノールが、それぞれビスフェノールの  
モル数に対し0.01乃至2.0殊に0.25乃至1.5モル%の8価以上のフェノールと0.5乃至8特に1.0乃至6.0モル%のモノフェノールとの同時的な存在下に、ポリカーボネートを生ず

12

る等量の炭酸誘導体とポリカーボネートを生ずる  
反応条件で反応させられることを特徴とする高分子で可溶性の熱可塑性ポリカーボネートの製造方法。

## 引用文献

特 公 昭47-5592  
英国特許 928868